

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-161223**

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2000-289319

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 22.09.2000

(72)Inventor : MIYABAYASHI TOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 11276971
2000282115

Priority date : 29.09.1999
18.09.2000

Priority country : JP

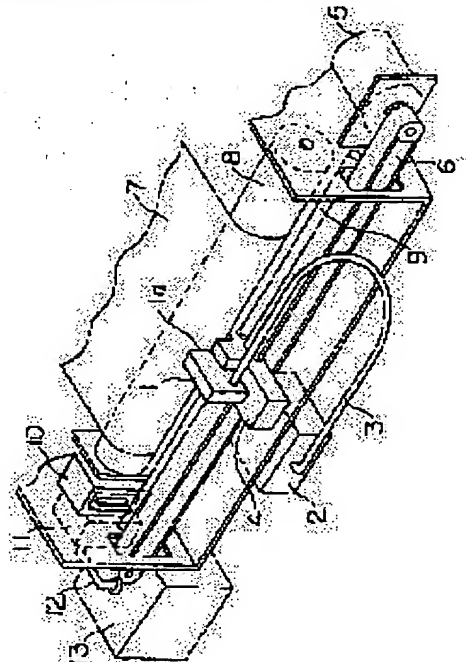
JP

(54) INK COMPOSITION AND METHOD FOR INK JET RECORDING USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink composition excellent in dispersing stability, ejecting stability and resistance to scuffing, and to provide a method for ink jet recording using the same.

SOLUTION: This ink composition comprises at least an aqueous dispersion of a pigment, a water soluble organic solvent and water, where the aqueous dispersion comprises the pigment included by a polymer of a polymerizable surfactant having both a nonionic and an anionic hydrophilic property and a monomer having a ligand structure capable of forming a chelate with a metal ion.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-161223

(P2002-161223A)

(43) 公開日 平成14年6月4日(2002. 6. 4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル* (参考)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

A 4 J 0 3 9

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

1 0 1 Z

審査請求 有 請求項の数38 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2000-289319(P2000-289319)

(22) 出願日 平成12年9月22日(2000. 9. 22)

(31) 優先権主張番号 特願平11-276971

(32) 優先日 平成11年9月29日(1999. 9. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-282115(P2000-282115)

(32) 優先日 平成12年9月18日(2000. 9. 18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 宮 林 利 行

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC01 FC02 HA42

HA44

2H086 BA02 BA05 BA52 BA53 BA59

BA60 BA62

4J039 AD09 AD10 AD20 BC54 BE01

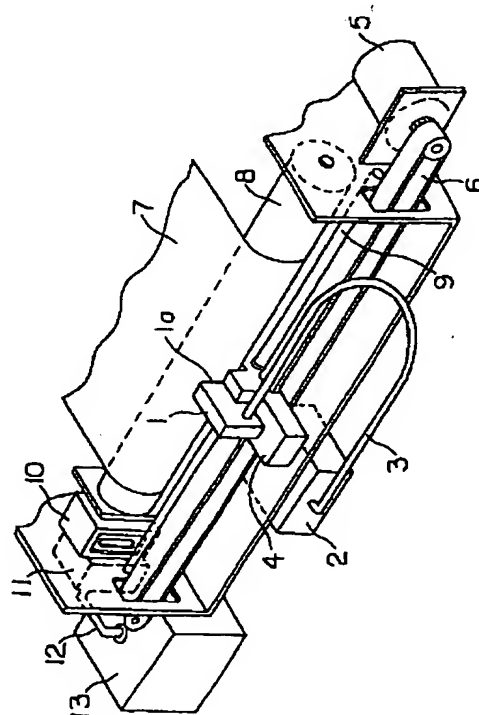
BE08 BE12 BE22 GA24

(54) 【発明の名称】 インク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 分散安定性、吐出安定性、および耐擦過性に優れたインク組成物、およびそれを用いたインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 顔料の水系ディスパーションと、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる、インクジェット記録用インク組成物であって、前記顔料の水系ディスパーションが、顔料を、ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーとの重合体により包含したものであるインク組成物を用いる。

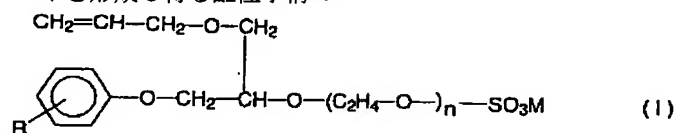


(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料の水系ディスパージョンと、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる、インクジェット記録用インク組成物であって、
前記顔料の水系ディスパージョンが、顔料を、ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構



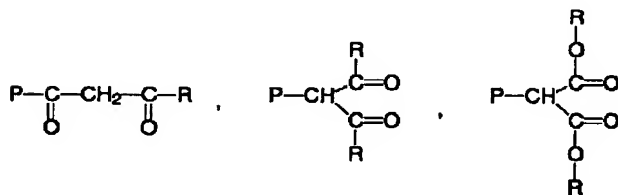
【上記式中、

Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素残基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属原子、アンモニウム塩、またはアルカノールアミンを表す]

【請求項3】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、β-ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサゾリドン構造からなる群から選択されるものである、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造が、下記の式で表される構造である、請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【化2】



【上記式中、

Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基またはアリール基を表す]

【請求項5】前記金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーが、メタクリロイルアセトン、メタクリロイルジアセチルメタン、アクリロイルアセチルアセトン、アクリロイルマロン酸ジエチル、メタクリロイルマロン酸ジエチル、または2-(メタクリロキシ)エチルアセトアセテートからなる群から選択される、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項6】顔料の水系ディスパージョンが、前記重合性界面活性剤と重合体を形成し得るモノマーをさらに用いることにより得られるものである、請求項1～5のい

2

* 造を有するモノマーとの重合体により包含したものである、インク組成物。

【請求項2】前記重合性界面活性剤が下記の式(1)で表される化合物である、請求項1に記載のインク組成物。

【化1】

いずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項7】前記モノマーがアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、およびメタクリル酸エステルからなる群から選択されるものである、請求項6に記載のインク組成物。

【請求項8】前記モノマーが電子受容性モノマーである、請求項7に記載のインク組成物。

20 【請求項9】前記電子受容性モノマーがフマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、マレイミド類、およびシアン化ビニリデンからなる群から選ばれるものである、請求項8に記載のインク組成物。

【請求項10】前記顔料の水系ディスパージョンが、必要に応じて水および/または水溶性有機溶媒中において、前記顔料を前記重合性界面活性剤で分散させた後に、前記モノマーと重合させることにより得られたものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

30 【請求項11】前記顔料の水系ディスパージョンが、重合後、湿式粉砕をさらに行うことによって得られたものである、請求項10に記載のインク組成物。

【請求項12】前記顔料の水系ディスパージョンの含有量が、1～20重量%である、請求項1～11のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項13】ポリマー微粒子をさらに含んでなる、請求項1～12のいずれか一項に記載のインク組成物。

40 【請求項14】前記ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有するポリマーからなるものである、請求項13に記載の記録方法。

【請求項15】前記ポリマー微粒子の最低成膜温度が30℃以下である、請求項13または14に記載のインク組成物。

【請求項16】前記ポリマー微粒子の添加量が、インク組成物に対して0.1～25重量%である、請求項13～15のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項17】前記ポリマー微粒子の粒径が400nm以下である、請求項13～16のいずれか一項に記載のインク組成物。

50 【請求項18】前記ポリマー微粒子が、成膜性を有し、

(3)

3

その表面にカルボキシル基を有し、かつその0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が 1×10^4 秒以下となるような二価金属塩との反応性を有するものである、請求項13～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】前記ポリマー微粒子を水に分散させ、濃度10重量%に調製した水性エマルジョンのテフロン（登録商標）板上での接触角が70°以上である、請求項13～18のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項20】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造を1～10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、該架橋性単量体由来する構造を0.2～4重量%含有してなる、請求項13～19のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項21】前記ポリマー微粒子がコアシェル構造を有するものである、請求項13～20のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項22】コア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂からなる、請求項21に記載のインク組成物。

【請求項23】前記ポリマー微粒子が自己架橋性を有するものである、請求項13～22のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項24】前記水溶性有機溶媒が180℃以上の沸点を有するものである、請求項1～23のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項25】グリコールエーテル類および/またはアセチレングリコール系界面活性剤をさらに含んでなる、請求項1～24のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項26】インク組成物の液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、請求項1～25のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項27】請求項26に記載された記録方法によって印刷が行われた、記録物。

【請求項28】請求項1～25のいずれか一項に記載のインク組成物を含んでなる、インクジェット記録用インクセット。

【請求項29】記録媒体に、インク組成物と、前記インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、前記インク組成物として、請求項1～25のいずれか一項に記載のインク組成物を用いることを特徴とする、記録方法。

【請求項30】前記反応剤が金属塩である、請求項27

4

に記載の記録方法。

【請求項31】前記金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項30に記載の記録方法。

【請求項32】前記カルボン酸塩を構成するカルボン酸イオンが、炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸（このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよい）または炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである、請求項31に記載の記録方法。

10 【請求項33】前記反応液がトリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンを更に含んでなるものである、請求項29～32のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項34】記録媒体上にインク組成物の液滴を付着させる工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の後に行われる、請求項29～33のいずれか一項に記載の記録方法。

20 【請求項35】記録媒体上にインク組成物の液滴を付着させる工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の前に行われる、請求項29～33のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項36】請求項29～35のいずれか一項に記載の記録方法によって印刷された、記録物。

【請求項37】記録媒体に、請求項1～25のいずれか一項に記載のインク組成物と、前記インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録装置であって、

30 記録媒体上に前記反応液を付着させる手段と、記録媒体上に前記インク組成物を付着させて画像を記録する手段と、そして記録媒体上に前記反応液を付着させる手段と、記録媒体上に前記インク組成物を付着させて画像を記録する手段を制御するインクジェット記録手段とを具備してなる、記録装置。

【請求項38】請求項37に記載の記録装置によって印刷がされた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

40 本発明は、記録媒体に対して高い品質の印刷画像が得られるインク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を記録媒体表面に記録する方法である。このようなインクジェット記録に用いられるインクには種々の特性が要求されている。例えば、分散安定性、吐出安定性、および印刷物の耐擦過性が良好なことなどが挙げられる。

50 【0003】インクとしては、一般に各種の水溶性染料

5

を水性媒体に溶解させたものが使用されている。また、顔料を水性媒体に分散させたインクが提供されている。顔料を水性媒体に分散させたインクは、水溶性染料に比べて耐水性や耐光性に優れるという特徴を有する。

【0004】その一方で、顔料は、水性インク組成物に用いる場合、分散安定性が問題となる。この場合、顔料を水性媒体に安定に分散させるために一般的に高分子分散剤や界面活性剤等が分散剤として用いられる。さらに、吐出安定性、分散安定性、印刷濃度、発色性等を高めることを目的に、表面に何らかの処理を施した顔料を用いたインクの提案もなされている。例えば特開平8-319444号公報では顔料粒子の表面を酸化処理したものが、特公平7-94634号公報、特開平8-59715号公報では顔料微粒子をカプセル化したものが、特開平5-339516号公報、特開平8-302227号公報、特開平8-302228号公報、特開平8-81647号公報では、顔料粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したものがそれぞれ提案されている。

【0005】また、上記の提案のほかに、記録媒体における顔料の定着性向上のために、例えば、特開平08-218015号公報では転相乳化法によって室温で皮膜形成性を有する樹脂を被覆した顔料を用いたインクが、特開平9-31360号公報では酸析法によってアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆した顔料を用いたインクが、特開平9-286939号公報では転相乳化法によってポリマー微粒子に色材を含浸させてなるポリマーエマルジョンを用いたインクが、それぞれ提案されている。

【0006】さらに、着色剤の記録媒体への固着性を改善するため、インク組成物に樹脂を添加する提案がなされている。この樹脂は結着剤として着色剤を強固に記録媒体上に固定するものと考えられる。樹脂を含んだインク組成物としては、例えば特公昭62-1426号公報では顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させたインクが、特開昭55-157668号公報では水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平1-217088号公報では特定の成膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平3-60068号公報および特開平4-18462号公報では同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが、それぞれ提案されている。

【0007】また、インクの紙への浸透性を向上させるために浸透剤の添加が提案されている。例えば、特開昭56-147861にはトリエチレングリコールモノメチルエーテルを用いた例が、特開平9-111165にはエチレングリコール、ジエチレングリコールあるいはトリエチレングリコールのエーテル類を用いた例が提案されている。また、米国特第5156675号にはジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加が、米国特許第5183502号にはアセチレングリコール系の界

(4)

6

面活性剤であるサーフィノール465（日信化学製）の添加が、米国特許第5196056号にはジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール465の併用が提案されている。さらに、米国特許第2083372号にはジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いることが提案されている。

【0008】

【発明の概要】本発明者らは、今般、顔料を、ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーとの重合体により包含することにより得られる、顔料の水系ディスパージョンを用いることによって優れたインク組成物が得られるとの知見を得た。特に、分散安定性および吐出安定性に優れることから、ノズルの目詰まりがなく、安定した印字が可能となり、優れた印刷品質が実現できる、インク組成物の提供が可能であるとの知見を得た。また、本発明者らは、前記顔料のディスパージョンとポリマー微粒子とを組み合わせることにより耐擦過性に優れるインク組成物を提供できるとの知見を得た。さらにまた、本発明者らは、記録媒体に、本発明によるインク組成物と、このインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液との二液を付着させて印刷することにより、凝集性、速乾性が向上し、印刷品質が顕著に良好になるインクジェット記録方法の提供が可能であるとの知見をも得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。

【0009】従って、本発明は分散安定性、吐出安定性、耐擦過性、速乾性に優れ印刷品質が良好な、インクジェット記録用インク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

【0010】そして、本発明の一の態様によれば、インクジェット記録用インク組成物を提供することができる。本発明によるインクジェット記録用インク組成物は、顔料の水系ディスパージョンと、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものであって、前記顔料の水系ディスパージョンが、顔料を、ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーとの重合体により包含したものである。

【0011】また、本発明の別の態様によれば、二液を用いたインクジェット記録方法を提供することができる。本発明による二液を用いたインクジェット記録方法は、記録媒体に、インク組成物と、前記インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、前記インク組成物として、顔料の水系ディスパージョンと、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなり、かつ前記顔料の水系ディスパージョンが、顔料を、ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、金属イオンとキレートを形成

(5)

7

し得る配位子構造を有するモノマーとの重合体により包含したものであるインク組成物を用いることを特徴とするものである。

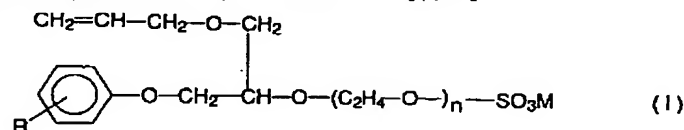
【0012】

【発明の具体的説明】インク組成物

本発明によるインク組成物は、顔料の水系ディスパージョンと、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなる。本発明によるインク組成物は手書き用のインクとして、もしくはボールペン、万年筆などの筆記具のインクとして用いることができるが、好ましくはインクジェット記録方法に用いることが好ましい。

【0013】顔料の水系ディスパージョン

本発明による顔料の水系ディスパージョンは、顔料を、ノニオン性およびアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤と、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーとの重合体により包含した顔料の微小かつ安定なカプセル化粒子である。「顔料の水系ディスパージョン」は、顔料の微小かつ安定なカプセル化粒子が水性媒体において安定に分散しているものである。従って、本発明にあっては、適宜、この顔料の微小かつ安定なカプセル化粒子を着色粒子ということが*



【上記式中、Rは水素原子または炭素数1～12の炭化水素残基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属原子、アンモニウム塩またはアルカノールアミンを表す】

【0016】式(I)におけるRとnとの値を適宜調整することによって、顔料表面の親水性または疎水性の度合いに対応させることが可能である。式(I)で表され

8

*ある。アニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤は、顔料粒子の表面に吸着し、その後の重合条件下でも分散性安定（即ち粒子同士の凝集を防止することができる）に優れているため、カプセル化粒子を形成することが容易である点で有利である。

【0014】本発明による顔料の水系ディスパージョンは、分散安定性に優れている。その理由は明確ではないが、上記したように顔料のカプセル化によって、分散剤が顔料粒子表面に単にファンデルワールス力により吸着している場合に比べ、より機械的に強固に固着するためであると考えられる。なお、上記した理論はあくまでも本発明の内容を説明するために用いたものであって、当該理論のみによって本発明の範囲が限定されるものではない。

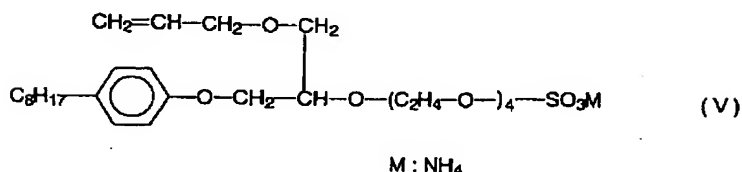
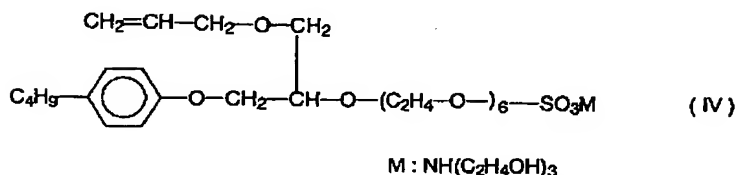
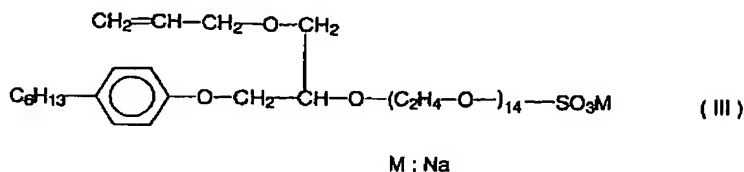
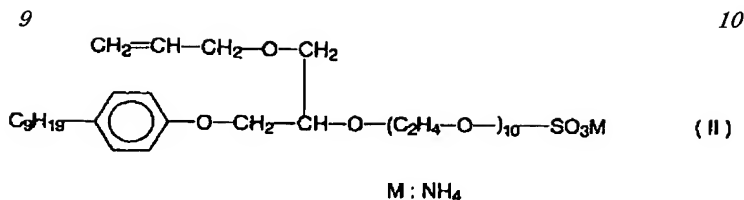
【0015】本発明で用いられるアニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤としては、下記の式(I)で表される化合物が好ましい。下記の式(I)で表される重合性界面活性剤は、特開平5-320276号、特開平10-316909号において開示されているものである。

【化3】

る好ましい重合性界面活性剤は、具体的には下記の式(II)～(V)によって表される化合物が挙げられる。これらは単独または二以上の混合物として使用される。なお、本発明の好ましい態様によれば、重合性界面活性剤は単独重合させることもできるが、共重合体にするのが好ましい。

【化4】

(6)



【0017】また、本発明にあつては、上記した重合性界面活性剤は、市販品を用いることもできる。例えば、第一工業薬品株式会社のアクアロンHSシリーズ（アクアロンHS-05、HS-10、HS-20、HS-1025）、アクアロンRNシリーズ（RN-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025）、ニューフロンティアシリーズ（ニューフロンティアN-177E、S-510）、旭電化株式会社のアデカリアソープSEシリーズ（SE-10N、SE-20N）、アデカリアソープNEシリーズ（NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、NE-50）などが挙げられ、特に好ましくは、アデカリアソープSEシリーズSE-10N、SE-20Nである。

【0018】重合性界面活性剤の添加量は、顔料に対して、10～150重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは20～100重量%程度の範囲である。10%以上の添加量とすることでインク組成物の分散安定性を向上することが可能となる。また、150%以下の添加量とすることで顔料との未吸着な重合性界面活性剤の発生を抑制し、そしてカプセル粒子以外にポリマーが発生することを防止できるので、その結果、インク組成物の吐出安定性を良好にすることができる。

【0019】本発明における顔料の水系ディスパージョンは、顔料を重合性界面活性剤で水および/または水溶性有機溶媒に分散させた後に、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーと、重合開始剤の存在の下に重合させることにより得ることができる。

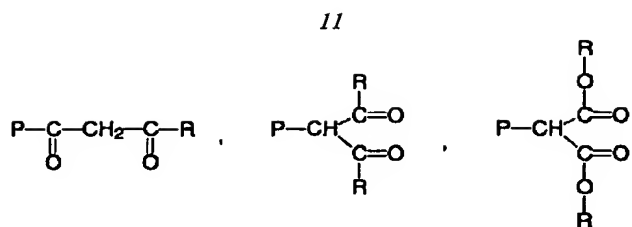
このようなモノマーは、顔料の水系ディスパージョンの分散安定性を高めるとともに、顔料の水系ディスパージョン（特にその表面）に多価金属イオンとキレートを形成する基を付与する役割を担うものである。ここで、本発明において、顔料の水系ディスパージョンにおける着色粒子が有する金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造とは、配位結合を形成する電子を供給する原子を複数持ち、かつこの原子が適当な間隔を隔てて存在し、その結果、これら複数の原子が金属イオンを挟み込むような形で金属キレート化合物を生成する構造をいう。

【0020】本発明の好ましい態様によれば、このような配位子構造の好ましい例としては、β-ジケトン構造、ポリアミン構造、イミノジ酢酸構造、ザルコシン構造、エタノールアミノ酸構造、グリシン構造、キサントゲン酸構造、アミドキシム構造、アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、ホスホン酸構造、ホスフィン酸構造、リン酸構造、シッフ塩基構造、オキシム構造、ヒドロキサム構造、アミノポリカルボン酸構造、チオール構造、ポリチオアルコール構造、2-ピロリドン構造、および2-オキサゾリドン構造が挙げられる。

【0021】さらに本発明の具体的態様によれば、例えば、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造は、下記のそれぞれの式で表されるものが挙げられる。

【化5】

(7)

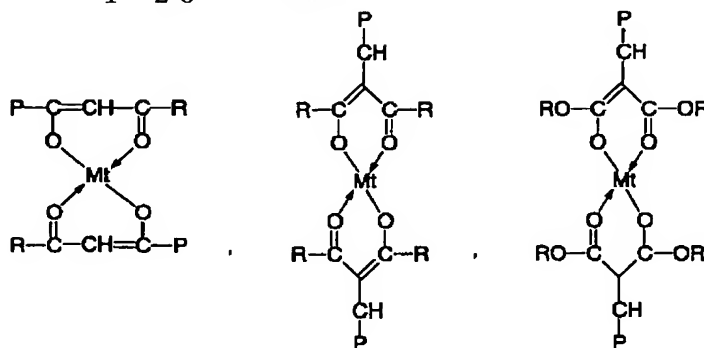


【上記のそれぞれの式中、Pはポリマー構造部分であり、Rはアルキル基（好ましくはC₁～20アルキル基*

*を、より好ましくはC₁～10アルキル基を、最も好ましくはメチル基を表す）またはアリール基（例えば、フェニル、ナフチル、トリル）を表す】

【0022】上記式の配位子構造が例えば二価の金属と金属キレートを形成した場合の構造は、下記のそれぞれの式で表されるものと推定される。

【化6】



【上記のそれぞれの式中、Mtは二価の金属を表し、PおよびRは上で定義した通りである】

【0023】本発明の好ましい態様によれば、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーの具体例としては、メタクリロイルアセトン、メタクリロイルジアセチルメタン、アクリロイルアセチルアセトン、アクリロイルマロン酸ジエチル、メタクリロイルマロン酸ジエチル、2-（メタクリロキシ）エチルアセトアセテート等が挙げられ、好ましくは、メタクリロイルアセトン、メタクリロイルジアセチルメタン、アクリロイルアセチルアセトンが挙げられる。

【0024】上記のようなモノマーを含むインク組成物によって良好な画像が実現できる機構は次のように考えられる。インク組成物が記録媒体表面に付着すると、溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発し、顔料のディスページョンによる着色粒子が記録媒体上に定着する。その際、顔料のディスページョンによる着色粒子の有する配位子構造が、記録媒体表面に存在する金属イオンとキレートを形成すると、顔料のディスページョンによる着色粒子が急速に凝集する。その結果、顔料のディスページョンによる着色粒子が記録媒体表面に強力に固着して、良好な画像の耐擦過性が得られる。さらに、顔料のディスページョンは配位子構造以外の分子自体が顔料の記録媒体表面への定着を助けるが、顔料のディスページョンによる着色粒子の配位子構造が、記録媒体表面に存在する金属イオンとキレートを形成し、顔料を記録媒体により強固に固着させる。但し、上記の理論はあくまで仮定であって、本発明は上記の理論に限定されるものではない。

【0025】金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーの添加量は、重合性界面活性剤に

対して、0.001～15モル比程度であり、好ましくは0.01～12モル比程度が好ましい。

【0026】本発明においては、前記した金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーの他に、重合性界面活性剤と重合体を形成し得るモノマーをさらに用いることができる。添加するモノマーは、形成される顔料のディスページョンによる着色粒子が水性媒体中において分散安定性に優れ、インク組成物における分散安定性を高めることができるものが好ましい。

【0027】このようなモノマーとしては、重合性界面活性剤との共重合性を高いものであれば何のものも用いることができる。しかしながら、式(1)で表される重合性界面活性剤は電子供与性の高いモノマーであるため、本発明においては電子受容性の高いモノマーが好ましい。電子受容性の高いモノマーの具体例としては、アクリロニトリル、フマロニトリル、フマル酸ジブチルエステルのようなフマル酸ジエステル類；マレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル類；N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類；並びにシアン化ビニリデンなど；が挙げられ、これらを単独または二種以上混合して使用することができる。

【0028】本発明において用いられる上記したモノマーの具体例としては、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、およびメタクリル酸エステルが挙げられる。これらの具体例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、ブトキシエチルアクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、アクリル酸テ

(8)

13

トラヒドロフルフリル、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、カプロラクトンアクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、2-エチルヘキシルメタクリレート、プトキシメチルメタクリレート、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、フェノキシエチルメタクリレート、メタクリル酸シクロヘキシル、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、イリボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、カプロラクトンメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸、ホスホエチルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビス（アクリロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス（アクリロキシネオペンチルグリコール）アジペート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリ

14

エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、テトラプロモビスフェノールAジメタクリレート、ジシクロペンタニルジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリグリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、等が挙げられる。

【0029】重合性界面活性剤と重合体を形成し得るモノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対して、2～15モル比程度の範囲が好ましく、より好ましくは3～12モル比程度の範囲が好ましい。また、このモノマーの添加量は、前記した金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーの添加量とを適宜勘案して定め得ることは当業者に明らかであろう。なお、上記のモノマーがこの項で説明したモノマーと同等の性質を有する場合であっても、この項で説明するモノマーを添加することができる。

【0030】本発明において用いられる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2, 2, アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、または4, 4, アゾビス（4-シアノ吉草酸）などが挙げられる。

【0031】本発明において用いられる顔料は、着色剤として用いられるものである。顔料は、耐光性、耐水性の面において好ましい着色剤である。本発明において用いられる顔料は、特に限定されず、無機顔料および有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イ

15

ソインドリノン顔料、キノフタロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

【0032】黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color BlackFW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color BlackSI150, Color Black SI160, Color Black SI170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow

1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 14C, C. I. Pigment Yellow 16, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Yellow 73, C. I. Pigment Yellow 74, C. I. Pigment Yellow 75, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Yellow 93, C. I. Pigment Yellow 95, C. I. Pigment Yellow 97, C. I. Pigment Yellow 98, C. I. Pigment Yellow 109, C. I. Pigment Yellow 110, C. I. Pigment Yellow 114, C. I. Pigment Yellow 128, C. I. Pigment Yellow 129, C. I. Pigment Yellow 138, C. I. Pigment Yellow 150, C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 155, C. I. Pigment Yellow 180, C. I. Pigment Yellow 185等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48(Ca), C. I. Pigment Red 48(Mn), C. I. Pigment Red 57(Ca), C. I. Pigment Red 57:1, C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 123, C. I. Pigment Red 168, C. I. Pigment Red 184, C. I. Pigment Red 202 等が挙げられる。さらに、シアンインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 15:34, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue 22, C. I. Pigment Blue 60, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 60が挙げられる。

【0033】顔料の添加量は、顔料の水系ディスパージョンに対して、5～50重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは5～30重量%程度の範囲が好ましい。なお、顔料の粒径は、400nm以下が好ましく、さらに好ましくは200nm以下が好ましい。

【0034】顔料の水系ディスパージョンの含有量は、

(9)

16

インク組成物に対して、1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは、1～10重量%程度である。顔料の水系ディスパージョンの含有量を1重量%以上とすることで、十分な印刷濃度を得ることができる。一方、顔料のディスパージョンの含有量を20重量%以下とすることで、インク組成物の粘度がインクジェット記録用インクとして適する範囲内となり吐出安定性に好ましいものとなる。

【0035】本発明による顔料の水系ディスパージョンの製造は下記のようにして製造することができる。顔料に重合性界面活性剤を固定化すること、即ち顔料のカプセル化することによって製造される。具体的には、必要に応じて水性有機溶媒および/または水中において、顔料と重合性界面活性剤とを加えて、超音波、ボールミルあるいはサンドグライNDERなどにより分散し湿式粉碎した後に、必要に応じて粉碎処理を続けながら、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーと重合開始剤とを加えて、40～100℃で10～60時間重合反応させることにより行う。これによってカプセル化顔料粒子を得ることができる。重合開始剤の添加量は、モノマーに対して、0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%が好ましい。次に、得られた該カプセル化顔料粒子を遠心分離あるいは濾過により粗大粒子を除去した後に、使用目的に応じて、アルコール類、グリコール類、アミド類、などの水溶性有機溶媒、水溶性ポリマー、界面活性剤、防カビ剤などを添加して調製し、本発明における顔料の水系ディスパージョンを得ることができる。より好ましくは、特開平10-316909号公開公報に記載されている製造法によって製造することができる。

【0036】ポリマー微粒子

本発明によるインク組成物はポリマー微粒子を含んでなる。本発明において、「ポリマー微粒子」とは、ポリマー成分の微粒子をいい、好ましくは被膜性能を有するポリマーからなるものをいう。また、「水性エマルジョン」とは、連続相が水であり、分散粒子がポリマー微粒子である水性分散液をいう。「水性エマルジョン」は、ポリマーエマルジョンまたは樹脂エマルジョンとも呼ばれることがある。ポリマー微粒子を構成するポリマー成分の具体例としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などが挙げられる。これらの樹脂は、共重合の態様によっては制限されず、例えばブロックコポリマー、ランダムコポリマーなどの形態で存在するものであってもよい。

【0037】本発明における好ましいポリマー微粒子は、上記の樹脂の中でも、成膜性を有するものが好まし

(10)

17

い。本発明において、「成膜性」とは、ポリマー微粒子を水に分散させて水性エマルジョンの形態としたとき、この水性エマルジョンの水成分を蒸発させていくと、樹脂皮膜が形成されることを意味する。このポリマー微粒子が添加されたインク組成物は、水または水性有機溶媒を蒸発させていくと、樹脂皮膜が同様に形成される性質を有することとなる。この樹脂皮膜は、インク組成物中の顔料成分を記録媒体表面に強固に固着する役割を担う。これによって、耐擦過性および耐水性に優れた画像が実現できると考えられる。

【0038】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、30℃以下、好ましくは室温（25℃近傍）以下、最も好ましくは10℃以下の最低成膜温度を有するものであることが好ましい。ポリマー微粒子の膜形成が30℃以下で行うことができれば、印刷面の成膜化が自動的に進行し顔料が記録媒体に強固に定着するので好ましい。ここで、「最低成膜温度」とは、ポリマー微粒子を水に分散させて得られた水性エマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される最低の温度をいう。最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子のガラス転移点は10℃以下であることが好ましい。

【0039】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、その表面にカルボキシル基を有し、さらに二価金属塩と高い反応性を有するものであることが好ましい。具体的には、ポリマー微粒子は、その0.1重量%の水性エマルジョン3容量と、1mol/lの濃度の二価金属塩水溶液1容量とを接触させたとき、波長700nmの光の透過率が初期値の50%となる時間が1×10⁴秒以下（好ましくは1×10³秒以下、より好ましくは1×10²秒以下）となるような二価金属塩との反応性を有するものである。ポリマー微粒子は、二価金属イオンと接触すると反応して浮遊物を生じ溶液の透明度を落とす。この浮遊物の生成量を光の透過率をもって測定する。ここで、二価金属イオンとは、Ca²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Ba²⁺が挙げられ、それと塩を形成する陰イオンとしては、Cl⁻、NO₃⁻、I⁻、Br⁻、ClO₃⁻、およびCH₃COO⁻が挙げられる。このような高い反応性は、ポリマー微粒子がその表面に比較的多くのカルボキシル基を有することに起因するものと考えられる。上記の様な高い反応性を示すような多量のカルボキシル基をその表面に有するポリマー微粒子を含んでなるインク組成物は、撥水処理されたインクジェット記録用ヘッドのノズルプレートに対して親和性を有さない。従って、従来、樹脂を含んだインク組成物において問題とされていた、インク組成物がノズルプレートをよく濡らし、その結果インク滴の飛行曲がりや吐出不良の発生が有効に防止されると

18

の大きな利点を有する。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を濃度10重量%で水に分散させた水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が70°以上であることが好ましい。さらに、ポリマー微粒子を濃度35重量%で水に分散させた水性エマルジョンの表面張力が、40×10⁻³N/m（40dyne/cm、20℃）以上であることが好ましい。上記の様なポリマー微粒子を利用することによって、インクジェット記録方法において、より飛行曲がりを防止でき、良好な印刷が可能となる。

【0040】さらに、このポリマー微粒子表面の高い親水性によって、インク組成物は優れた保存安定性が得られるとの利点も有する。

【0041】本発明の別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造を1～10重量%含んでなり、かつ重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有し、架橋性単量体由来する構造を0.2～4重量%含有してなるものが好ましい。重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上にさらに好ましくは三つ以上有する架橋性単量体を共重合させて三次元架橋させた架橋性ポリマーの利用により、ノズルプレート表面がインク組成物によりさらに濡れ難くなり、飛行曲がりをより防止でき、吐出安定性をより向上させることができる。

【0042】本発明におけるポリマー微粒子は、単粒子構造のものを利用することができる。一方、本発明においてはコア部とそれを囲むシェル部とからなるコアシェル構造を有するポリマー微粒子を利用することも可能である。本発明において「コアシェル構造」とは、「組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部ポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。さらに、コア部とシェル部の中間に、更にもう一層以上、組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

【0043】本発明の好ましい態様によれば、コア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂から形成されるものであることが好ましい。エポキシ基とカルボキシル基とは互いに反応する性質を有するが、これら二つの基をコア部とシェル部に分離して存在させる。水または水溶性有機溶媒の減少により、ポリマー微粒子同士が合一成膜に伴う圧力によって変形する。これによって、コア部のエポキシ基とシェル部のカルボキシル基とが結合して、網目構造を形成する。これにより、より強度の大きな皮膜を形成することが出来るとの利点が見られる。エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体の量は1～10重量%であること

(11)

19

が好ましい。なお、ここで成膜前の一部のエポキシ基とカルボキシル基との反応は、膜形成能が失われていない限り、本発明にあっては許容されるものである。このようなポリマー微粒子内に反応性の官能基を共存させ、硬化剤を添加しなくとも成膜時にそれらの基を反応させて網目構造を形成する性質を本発明にあっては「自己架橋性」と呼ぶ。

【0044】ポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。すなわち、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルモノマー）を重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

【0045】不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル単量体類、メタクリル酸エステル単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル単量体類、ビニルシアン化合物単量体類、ハロゲン化単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類が挙げられる。これらの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、等のアクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、等のメタクリル酸エステル類；および酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；塩化ビニリデン、塩化ビニル、等のハロゲン化単量体類；スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体類；エチレン、プロピレン、イソプロピレン、等のオレフィン類；ブタジエン、クロロブレン等のジエン類；ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン等のビニル単量体類が挙げられる。カルボキシル基を有さない単量体には、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の利用が必須となるが、好ましいその具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸が挙げられ、メタクリル酸の利用が好ましい。ま

20

た、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0046】また、本発明にあっては、上記モノマー由来の分子を、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体によって架橋された構造を有することが好ましい。重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体の具体例としては、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ブチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2'-ビス（4-アクリロキシプロピロキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、等のジアクリレート化合物；トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等のトリアクリレート化合物；ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等のテトラアクリレート化合物；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のヘキサアクリレート化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス（4-メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、等のジメタクリレート化合物；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート化合物；メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼンが挙げられる。

【0047】さらに、上記単量体に加えて、アクリルアミド類または水酸基含有単量体を添加することによって、さらに印刷安定性を向上させることができる。アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミドおよびN, N'-ジメチルアクリルアミドが挙げられる。また、水酸基含有単量体の具体例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、および2-ヒドロキシプロピルメタクリレートが挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。

(12)

21

【0048】また、コアシェル構造のポリマー微粒子は、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造される。例えば、特開平4-76004号公報で開示されている方法によって製造することができる。重合に用いられる不飽和ビニル単量体の具体例としては、上記したものと同様に挙げられる。

【0049】また、上記のコア部へのエポキシ基の導入は、エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等を他の不飽和ビニル単量体と共重合する方法、あるいは一種以上の不飽和ビニル単量体を重合してコア粒子を調製する際にエポキシ化合物を同時に添加し、複合化させる方法を挙げることができる。重合の容易さや重合安定性等の点から前者の方法が好ましい。

【0050】また、乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も常法に準じて使用してよい。

【0051】本発明において、ポリマー微粒子は微粒子としてインク組成物の他の成分と混合されてもよいが、好ましくはポリマー微粒子を水に分散させ、水性エマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。

【0052】本発明において上記条件を満足する水性エマルジョンとして、公知の水性エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の水性エマルジョンを用いることができる。

【0053】本発明において、ポリマー微粒子は微粒子粉末としてインク組成物の他の成分と混合されてもよいが、好ましくはポリマー微粒子を水媒体に分散させ、水性エマルジョンの形態とした後、インク組成物の他の成分と混合されるのが好ましい。

【0054】ポリマー微粒子の含有量は、インク組成物に対して0.1~40重量%程度であり、好ましくは0.1~25重量%程度、さらに好ましくは0.1~10重量%程度である。ポリマー微粒子の粒径は好ましくは10~400nm程度であり、より好ましくは50~200nm程度である。ポリマー微粒子の分子量は、10,000以上であるのが好ましく、より好ましくは100,000以上であるのが好ましい。

【0055】水、水溶性有機溶媒、およびその他の任意の成分

本発明におけるインク組成物の溶媒は、水および水溶性有機溶媒を基本溶媒として含んでなり、また必要に応じて任意の成分を含んでなるものである。

【0056】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含むことができる。その具体例としては、エタノール、メタノール、ブ

22

タノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-isopropylエーテルなどのグリコールエーテル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホランなどが挙げられる。

【0057】また、本発明の好ましい態様によれば、前記した水溶性有機溶媒の中でも、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用はインク組成物の保水と湿潤性をもたらす。この結果、インク組成物を長期間保管しても顔料の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するインク組成物が実現できる。さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることなく、高い吐出安定性が得られる。

【0058】沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1, 4-ジオール（235℃）、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2, 4-ペンタジオール（197℃）、1-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257~2

(13)

23

60℃)、2-ピロリドン(245℃)、グリセリン(290℃)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(243℃)、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール(198℃)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(190℃)、ジプロピレングリコール(232℃)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(249℃)、テトラエチレングリコール(327℃)、トリエチレングリコール(288℃)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(230℃)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(202℃)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(194℃)が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。本発明にあっては、上記の中でも沸点が200℃以上であるものがより好ましい。

【0059】これら水溶性有機溶媒の含有量は好ましくは10~40重量%程度であり、より好ましくは10~20重量%である。

【0060】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、または水酸化アルカリを含んでなることができる。糖および三級アミンの添加は湿潤性をもたらす。特に、糖の添加は保水性と湿潤性とを長期間維持する効果をインク組成物に付与するので、長期間保管しても顔料の凝集や粘度の上昇がなく優れた保存安定性を実現することができる。また、糖の添加は開放状態(室温で空気に触れている状態)に放置しても流動性と再分散性とを長時間維持する効果をインク組成物に付与することができる。さらに、糖の添加は印刷中や印刷後の再起動時のノズルの目詰まりを防止することができるので、その結果、高い吐出安定性を得ることができる。さらにまた、三級アミンと水酸化アルカリの添加は、インク組成物中の顔料およびポリマー微粒子のインク中での分散安定化をもたらす。但し、上記の理論はあくまで仮定であって、本発明は上記の理論に限定されるものではない。

【0061】糖の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、(ソルビット)、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す)で表される)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ糖などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソル

24

ビットなどが挙げられる。これら糖類の添加量は0.1~40重量%程度が好ましく、より好ましくは1~30重量%程度である。

【0062】三級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、0.1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5~5重量%である。

【0063】水酸化アルカリの具体例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、その添加量は0.01~5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.05~3重量%程度である。

【0064】本発明によるインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の具体例としては、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)および、アセチレングリコール等が挙げられる。これらは単独または二種以上を併用することができる。

【0065】本発明によるインク組成物は、グリコールエーテル類および/またはアセチレングリコール系界面活性剤をさらに含んでなるものが好ましい。グリコールエーテル類は、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジ

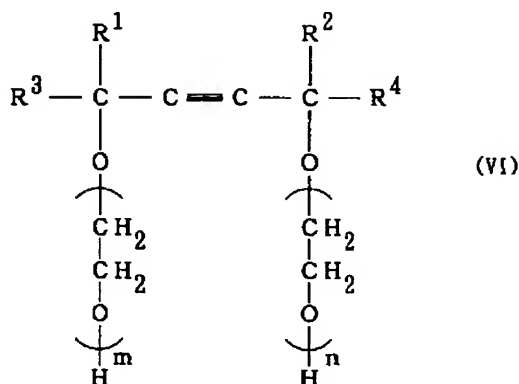
(14)

25

プロピレングリコールモノ-*i*so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルなどが挙げられる。

【0066】本発明において用いられるアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式(VI)で表わされる化合物が挙げられる。

【化7】



【上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基（好ましくは、炭素数6以下の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基）である】上記の式(VI)で表される化合物の中で特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記の式(VI)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール104、82、465、485、またはTG（いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（以上 日信化学社製 商品名）が挙げられる。

【0067】界面活性剤の添加量はインク組成物に対して0.01~10重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0068】その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、インク組成物にpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加することも可能である。

【0069】インクセット

本発明によるインク組成物は、他のインク組成物を用いて画像記録を行うことができる。他のインク組成物としては、ブラックインク組成物、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、およびイエローインク組成物等が挙げられる。従って、本発明の別の態様によれば、上記したインク組成物と、他のインク組成物とを含んでなる、インクジェット記録用インクセットが提供される。これらの他のインク組成物は、本発明によるインク組成物であってもよく、また他の製造法によって製造されたインク組成物であってもよい。他のインク組成物は、そ

26

の着色剤および他の組成については、印刷方法を勘案して適宜決定されてよい。これらのインク組成物を組み合わせて画像を形成することにより、速乾性、耐擦過性に優れた画像が実現できる。

【0070】インクジェット記録方法

本発明の別の態様によれば、記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印刷するインクジェット記録方法が提供される。

【0071】本発明によるインクジェット記録方法にあつては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な印刷が実現できる。良好な印刷を可能とするそのメカニズムは明らかではないが下記の通りであると推論される。反応液とインク組成物とが接触すると、反応液中の反応剤がインク組成物中の顔料の水系ディスページョンによる着色粒子、ポリマー微粒子、またはその他の成分の分散状態を破壊して、その結果それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が顔料の記録媒体への浸透を抑制し、また顔料を記録媒体に強固に固着するものと考えられる。特に本発明にあつては、インク組成物は、金属イオンとキレートを形成し得る配位子構造を有するモノマーを用いて形成された顔料の水系ディスページョンによる着色粒子と、特定の性質を有するポリマー微粒子とを含んでなることから、この凝集物の生成がより促進されるのではないかと予想される。その結果、記録媒体における顔料の固着性、速乾性が向上し良好な印刷を実現できるものと考えられる。なお、上記したメカニズムはあくまで推論であつて、本発明はこのメカニズムに限定して解釈されるものではない。

【0072】反応液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち反応液を記録媒体に付着させその後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を印字した後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【0073】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法による

【0074】反応液

(15)

27

本発明において用いられる反応液は反応剤を含んでなり、ここで「反応剤」とは、インク組成物中の顔料の水系ディスパージョンの顔料粒子および／またはポリマーエマルジョンのポリマー粒子等の分散を破壊し、凝集させ得るものである。その具体例としては、金属塩があげられる。

【0075】反応液に用いることができる金属塩とは、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶なものである。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、および CH_3COO^- などがあげられる。

【0076】とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0077】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印刷品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～40重量%程度であり、より好ましくは5～25重量%程度である。

【0078】本発明の好ましい態様によれば、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0079】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0080】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい具体例としては、乳酸が挙げられる。

【0081】さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい具体例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0082】本発明の好ましい態様によれば、反応液は、多価金属塩に加えて、ポリオールを含んでなる。ここで、このポリオールは、20℃での蒸気圧が0.01 mmHg以下であるものであり、かつその添加量は多価金属塩に対して重量比で1以上、好ましくは1.0～5.0とされる。さらに本発明の好ましい態様によれば、このポリオールの添加量は、反応液に対して10重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは10～30重量%程度である。

【0083】ポリオールの好ましい具体例としては、多

28

価アルコール、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ブタンジオールなどが挙げられる。さらに、ポリオールの好ましい具体例としては糖、例えば単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。

【0084】これらポリオールは単独で添加されても、二以上の混合物として添加されてよい。二以上の混合物として添加される場合、その添加量は、合計として多価金属塩に対して重量比で1以上とされる。

【0085】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防止する。高沸点有機溶媒の好ましい具体例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。本発明の好ましい態様によれば、反応液はトリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンを組み合わせ含んでなることが好ましい。

【0086】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、反応液に対して、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0087】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶媒を含んでなる。低沸点有機溶媒の好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点

(16)

29

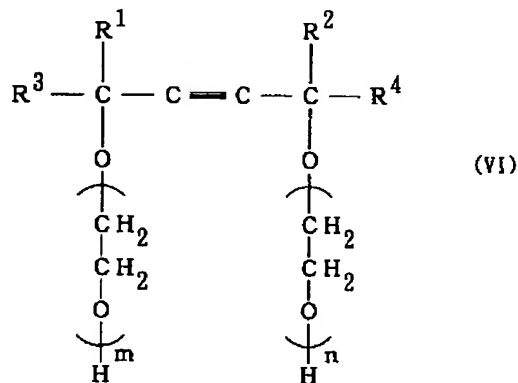
有機溶媒の添加量は、反応液に対して0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

【0088】本発明の好ましい態様によれば、反応液は浸透剤を含んでなる。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、i s o -プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0089】さらに本発明に用いることができる浸透剤は、下記式(VI)で表わされる化合物及び/または多価アルコールの低級アルキルエーテルが、より好ましい。

【0090】

【化8】



〔上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基（好ましくは、炭素数6以下の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基）である〕上記の式(VI)で表される化合物の中で特に好ましくは、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記の式(VI)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール104、82、465、485、またはTG（いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（以上日信化学社製 商品名）が挙げられる。

【0091】本発明の好ましい態様によれば、反応液はpH調整のためにトリエタノールアミンを含んでなる。トリエタノールアミンが添加される場合、その添加量は、0～2.0重量%程度が好ましい。

【0092】インク組成物

30

本発明の記録方法に用いられるインク組成物は、本発明の一の態様で説明したインク組成物を用いることができ、その組成、調製等についても上記の記載と実質的に同一であってよい。

【0093】インクジェット記録装置

本発明による記録方法を実施する記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0094】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【0095】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0096】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0097】さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印刷し、印刷領域32を形成する。

【0098】また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれ

(17)

31

においても印刷が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印刷が期待できる。

【0099】さらに反応液とインク組成物の表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の印刷がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき（例えば図中で41bのノズルを省くことができる）、さらなるヘッドの小型化と印刷の高速化が達成できる。

【0100】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0101】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印刷方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をもに移動する。

【0102】

【実施例】本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明は本実施例の内容に限定されるものではない。

【0103】顔料のディスパージョンの調製

顔料のディスパージョン1

顔料のディスパージョンは、特開平10-316909号公開公報に記載された実施例1と同様の手法により調製した。即ち、超音波発生機、攪拌機、および温度調整器を備えた反応容器に、カーボンブラック50gと、上記公開公報記載の式(II)で表される重合性界面活性剤30gとをイオン交換水800g中に加えて超音波を4時間照射して粉碎処理を行った。次いで、アクリロニトリル16gと、過硫酸カリウム0.5gとをさらに添加して60℃で48時間重合反応を行った。得られる目的物を0.4μmのフィルターでろ過して粗大粒子を除去した。これによって顔料のディスパージョンが得られた。特開平10-316909号公開公報に記載された式(II)の重合性界面活性剤はアデカリアソープSE-10N（エチレンオキサイド付加モル数10、純分100%、旭電化工業社製）を用いた。

【0104】顔料のディスパージョン2

カーボンブラック100gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）60gとをイオン交換水800g中に

32

加えて超音波発生機で超音波を2時間照射し、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させた。この分散液を、超音波発生機、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ペンジルメタクリレート10gと、ブチルメタクリレート20gと、メタクリロイルジアセチルメタン5gと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5gと、上記重合性界面活性剤SE-10Nを1gと、過硫酸カリウム0.5gと、イオン交換水100gとを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後に、60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて粗大粒子を除去して、着色剤の濃度が18%である顔料のディスパージョン2が得られた。

【0105】マゼンタ顔料のディスパージョン

C. I. ピグメントレッド122を100gと、重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）60gとをイオン交換水800g中に加えて超音波発生機で超音波を2時間照射して、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させた。この分散液を、超音波発生機、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ペンジルメタクリレート10gと、ブチルメタクリレート10gと、ジシクロペンタニルメタクリレート2gと、アクリロイルアセチルアセトン10gと、アクリルアミド10gと、上記重合性界面活性剤SE-10Nを1gと、過硫酸カリウム0.5gと、イオン交換水100gを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後、60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8前後に調整し、0.4μmのフィルターを通過させて粗大粒子を除去して、着色剤の濃度が18%であるマゼンタ顔料のディスパージョンが得られた。

【0106】シアン顔料のディスパージョン

C. I. ピグメントブルー15:3を50gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）30gとをイオン交換水500g中に加えて超音波発生機で超音波を2時間照射して、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させた。この分散液を、超音波発生機、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、メタクリロイルマロン酸ジエチル5gと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5gと、アクリロニトリル9gと、上記重合性界面活性剤SE-10Nを1gと、過硫酸カリウム0.5gと、イオン交換水100gとを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後、60℃で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH

(18)

33

8前後に調整し、 $0.4\mu\text{m}$ のフィルターを通過させて粗大粒子を除去して、着色剤の濃度が16%であるシアン顔料のディスパージョンが得られた。

【0107】イエロー顔料のディスパージョン

C. I. ピグメントイエロー185を100gと重合性界面活性剤SE-10N（旭電化製）60gとをイオン交換水800g中に加えて超音波発生機で超音波を2時間照射して、さらにサンドミル（安川製作所製）で約2時間分散させた。この分散液を、超音波発生器、攪拌機、温度調整器、還流冷却器、滴下漏斗を備えた反応容器に投入した。ついで、予め、ベンジルメタクリレート10gと、ブチルメタクリレート15gと、2-（メタクリロキシ）エチルアセテート5gと、ジシクロペンタニルジメタクリレート2gと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10gと、アクリルアミド5gと、上記重合性界面活性剤SE-10Nを1gと、過硫酸カリウム0.5gと、イオン交換水100gとを混合して乳化物を調製し、これを滴下漏斗で上記の反応容器中に徐々に滴下した。滴下終了後、 60°C で48時間重合反応を行った。得られた着色剤の分散液を水酸化カリウムでpH8に調整し、 $0.4\mu\text{m}$ のフィルターを通過させて粗大粒子を除去して、着色剤の濃度が18%であるイエロー顔料のディスパージョンが得られた。

【0108】ポリマー微粒子の調製

ポリマー微粒子1の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下装置を備えた反応容器に、過硫酸カリウム0.5gと純水80gとを加えて溶解しながら、内温を 70°C まで加熱した。一方、スチレン40g、ブチルアクリレート45g、メタクリル酸5g、2-ヒドロキシエチルアクリレート1g、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート1g、ラウリル硫酸ナトリウム1g、及び純水40gを混合攪拌して乳化物を調製した。この乳化物を滴下漏斗を用いて上記フラスコ内に3時間かけて徐々に滴下し重合反応を行った。得られた水性エマルジョンは、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造と重合可能な二重結合を二個有する架橋性単量体によって架橋された構造を有するポリマー微粒子からなり、最低成膜温度が 20°C 程度で、その平均粒子径が 150nm であった。なお、ポリマー微粒子の平均粒子径は、マイクロトラックD. H. S. DPA（MOONTECH社製）によって測定した。以下に調製したポリマー微粒子の平均粒子径の測定もこの装置で行った。

【0109】ポリマー微粒子2の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下装置を備えた反応容器に、純水900gおよびラウリル硫酸ナトリウム4gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70°C まで昇温した。内温を 70°C に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2gを添加し、溶解後、予めイオン交換水450g、ラウリル硫酸ナトリウム3gにアクリルアミド

34

20g、スチレン435g、ブチルアクリレート475g、メタクリル酸30g、エチレングリコールジメタクリレート2gを攪拌下に加えて調製した乳化物を、反応容器内に連続的に3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行う。得られる水性エマルジョンを常温まで冷却し、イオン交換水とアンモニア水を添加し固形分35重量%、pH8に調製した。得られる水性エマルジョンは、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造と重合可能な二重結合を二個有する架橋性単量体によって架橋された構造を有するポリマー微粒子からなり、最低成膜温度 22°C 、表面張力 $59\times 10^{-3}\text{N/m}$ （ 59dyne/cm ）、接触角 113° 、平均粒子径 80nm 、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が5秒であった。なお、ポリマー微粒子の表面張力は、自動表面張力計CBVP-Z型（協和界面科学社製）を用いて測定した。以下に調製したポリマー微粒子の表面張力の測定もこの装置で行った。

【0110】ポリマー微粒子3の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下装置を備えた反応容器に、純水300g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを仕込み、窒素雰囲気中、攪拌下、 70°C で過硫酸カリウム2.3gを添加する。一方、次の組成の二層の乳化モノマーを別々に準備する。すなわち、第一層として、純水36g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2g、スチレン38.6g、ブチルアクリレート28.9g、ジエチレングリコールジメタクリレート1gおよびt-ドデシルメルカプタン0.1gの混合物を、第二層として、純水72g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4g、スチレン57.6g、ブチルアクリレート108.9g、メタクリル酸5g、及びt-ドデシルメルカプタン0.2gの混合物を用意する。次に、上記の水溶液に第一層の乳化モノマーを滴下した後、熟成する。さらに第二層の乳化モノマーを滴下し、熟成する。滴下時間は第一層で3時間、第二層では2時間、また熟成時間は各層で2時間とする。得られる水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水とを添加して固形分35重量%、pH8に調製する。得られる水性エマルジョンは、ポリマー微粒子がコアシェル構造を有し、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体由来する構造と重合可能な二重結合を二個有する架橋性単量体によって架橋された構造を有するポリマー微粒子からなり、最低成膜温度 24°C 、表面張力 $57\times 10^{-3}\text{N/m}$ （ 57dyne/cm ）、接触角 90° 、平均粒子径 150nm 、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が70秒である。

【0111】ポリマー微粒子4の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器、および滴下装置を備えた反応容器に、イオン交換水900gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70°C まで昇温する。内温を 70°C に

(19)

35

保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2 gを添加し、溶解後、予めイオン交換水70 g、ラウリル硫酸ナトリウム1 gにスチレン53 g、ブチルアクリレート59 g、グリシジルメタクリレート48 g、さらに分子量調整剤としてt-ブチルメルカプタン0.16 gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下する。滴下終了後に1時間の熟成を行う。続いて、予めイオン交換水70 g、ラウリル硫酸ナトリウム1 g、アクリルアミド1 gにスチレン79 g、ブチルアクリレート80 g、およびt-ブチルメルカプタン0.16 gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に1時間かけて滴下する。滴下終了後、1時間の熟成を行う。次に、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2 gをイオン交換水20 gに溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水300 g、ラウリル硫酸ナトリウム2 g、アクリルアミド16 gにスチレン298 g、ブチルアクリレート297 g、メタクリル酸29 g、エチレングリコールジメタクリレート10 g、およびt-ブチルメルカプタン0.65 gを攪拌下に加えて作製した乳化物を、反応容器内に連続的に3時間かけて滴下する。滴下終了後に3時間の熟成を行う。得られた水性エマルジョンを常温まで冷却し、イオン交換水とアンモニア水を添加して固形分35重量%、pH8に調製する。得られる水性エマルジョンは、ポリマー微粒子がコア部がエポキシ基を有する樹脂からなり、シェル部がカルボキシル基を有する樹脂からなるコアシェル構造を有し、自己架橋性を有するものであり、最低成膜温度が24℃、表面張力が $58 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (58 dyne/cm)、接触角108°、平均粒子径90 nm、 Mg^{2+} イオンとの反応における半減期が10秒である。

【0112】インク組成物の調製

インク組成物は、下記の表1～2に示す組成物を次の操作によって調製する。予めイオン交換水と水溶性有機溶媒の他、必要に応じて糖、界面活性剤、pH調整剤、防腐剤、防黴剤等を添加し、常温で混合攪拌して液状混合物を得る。次いで、かかる攪拌状態の液状混合物に上記顔料のディスパージョンを徐々に滴下し攪拌する。これを5 μmのメンブレンフィルターでろ過してインク組成物を得る。さらにポリマー微粒子を用いる場合は、上記液状混合物にポリマー微粒子を水に分散させた水性エマルジョンを添加し、常温で十分に混合攪拌した後に、攪拌しながら上記顔料のディスパージョンを徐々に滴下し攪拌する。これを5 μmのメンブレンフィルターでろ過してインク組成物を得る。なお、インク組成物の成分添加量は重量%を示す。

【0113】比較例1

カーボンブラック5重量%と分散剤としてスチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量8000、ポリマー成分38%）分散剤3重量%と水20重量%をサ

36

ンドミル中で分散させたのち、これにグリセリン10重量%とノニオン性界面活性剤ノイゲンEA160（第一工業製薬製）2重量%と、さらに水を残量分加えてインクを調製した。

【0114】比較例2

カーボンブラック5重量%と分散剤としてスチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量7000、ポリマー成分38%）分散剤3重量%と水20重量%をサンドミル中で分散させたのち、これにグリセリン10重量%とノニオン性界面活性剤ノイゲンEA160（第一工業製薬製）2重量%と、スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョンのマイクロジェルE-5002（日本ペイント製）3重量%と、さらに水を残量分加えてインクを調製した。

【0115】その他の比較例

表3に表した組成により、上記比較例と同様の手法によってカラーインクを調製した。

【0116】

【表1】

20

30

40

50

(20)

37

表1

	インク1	インク2	インク3	インク4	インク5	インク6	インク7	インク8	インク9
顔料のデイスパージョン1	5.0					5.0			
顔料のデイスパージョン2		5.0							
マゼンダ顔料のデイスパージョン			5.0				5.0		
シアシアン顔料のデイスパージョン				5.0				5.0	
イエロー顔料のデイスパージョン					5.0				5.0
ポリマー微粒子1						5.0	5.0		
ポリマー微粒子2								5.0	
ポリマー微粒子3									5.0
ポリマー微粒子4									5.0
オルフィンE1010	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0
サーフイノール465		1.0							
ジエチレングリコールモノブチルエーテル			5.0				5.0		
トリエチレングリコールモノブチルエーテル					5.0				5.0
2-ピロリドン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
マルチトール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			
キシロール							3.0	3.0	3.0
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【表2】

38

表2

	インク10	インク11	インク12	インク13	インク14	インク15	インク16	インク17	インク18
顔料のデイスパージョン1	5.0	5.0							
顔料のデイスパージョン2			5.0						
マゼンダ顔料のデイスパージョン				5.0		5.0			
シアシアン顔料のデイスパージョン							5.0		
イエロー顔料のデイスパージョン					5.0			5.0	
ポリマー微粒子1		5.0							5.0
ポリマー微粒子2			5.0						
ポリマー微粒子3				5.0		5.0			
ポリマー微粒子4					5.0				
オルフィンE1010								5.0	5.0
サーフイノール465	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
2-ピロリドン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			2.0	2.0
マルチトール									
キシロール	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	5.0	5.0	5.0	5.0
グリセリン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0
水酸化カリウム	残量	残量	残量	残量	残量	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水						残量	残量	残量	残量

【表3】

(21)

39

40

表3

	インク19	インク20	インク21	インク22	インク23	インク24
C. I. ビグメントレッド122	3.0			3.0		
C. I. ビグメントブルー15:3		3.0			3.0	
C. I. ビグメントイエロー185			3.0			3.0
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子重量8000、ポリマー成分38%)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリマー微粒子3				3.0	3.0	3.0
マルチトール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
キシロール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水酸化カリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【0117】反応液の調製

下記の組成に従って、反応液を調製した。

反応液1

40

硝酸マグネシウム・六水和物	25重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10重量%
グリセリン	20重量%
イオン交換水	残量

【0118】

反応液2

酢酸マグネシウム・四水和物	25重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10重量%
グリセリン	20重量%
イオン交換水	残量

(22)

41

【0119】インク評価試験1

インク組成物の液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて記録物を得た。インクジェット記録方法によって得られた印刷物の評価を以下のようにして行った。印刷は、インクジェットプリンターPM670C（セイコーエプソン株式会社製）によって、以下の各紙に100% dutyでベタ印刷した。印刷のインク密度は、720 dpiであった。印刷試験用紙（普通紙）は以下の通りであった。

Xerox P紙（ゼロックス株式会社）

Ricopy 6200（リコー株式会社）

Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社）

Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

Xerox R紙（ゼロックス株式会社：再生紙）

【0120】評価1-1：OD値

上記の印刷で得られた印刷物のベタ部分の反射OD値をMacbeth TR972（マクベス社製）で測定した。その結果は表4に示した通りであった。

【0121】評価1-2：印字品質（にじみ）

インクジェットプリンターPM670Cにインク組成物を充填し、英文字を連続印刷した。印刷した英文字24文字について、にじみの発生個数を数えて、下記の基準で評価した。その結果は表5に示した通りであった。

評価A：にじみの発生個数が350個未満であった。

評価B：にじみの発生個数が350個以上1000個未満であった。

評価C：にじみの発生個数が1000個以上であった。

【0122】評価1-3：耐擦過性

評価1-2で得られる印刷物を24時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商品名）を用いて、印刷文字を筆圧4.9×10⁵N/m²で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。その結果は表4に示した通りであった。

評価A：3回擦っても全く汚れが生じなかった。

評価B：2回擦っても全く汚れが生じなかったが、3回目では汚れが生じた用紙があった

評価C：1回擦っても全く汚れが生じなかったが、2回目では汚れが生じた用紙があった

評価D：1回の擦りで汚れが生じた用紙があった。

【0123】評価1-4：耐水性

評価1-2で得られる印刷物の印字部の上に水滴を滴下して、印刷物の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。その結果は表4に示した通りであった。

評価A：水滴を滴下した印字部分に全く変化がなかった。

評価B：水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク（ウォーターマーク）ができた。

評価C：水滴を滴下した印字部分の周囲が渗んだ。

【0124】評価1-5：目詰まり特性

42

インクジェットプリンターPM670Cにインク組成物を充填し、10分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンターを停止してキャップをせずに、温度40℃、湿度25%の環境下で、1時間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べた。評価は下記の基準に従って行う。その結果は表4に示した通りであった。

評価A：0～2回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた。

評価B：3～5回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られる。

評価C：6回以上の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られなかった。

【0125】評価1-6：吐出安定性

インクジェットプリンターPM670Cにインク組成物を充填し、英数文字を連続印刷して、ドット抜け及びインクの飛び散りを観察した。ドット抜け及びインクの飛び散りが計10回発生するまでの時間を下記の基準で評価した。その結果は表4に示した通りであった。

評価A：48時間以上であった。

評価B：24時間～48時間未満であった。

評価C：1時間～24時間未満であった。

【0126】**【表4】**

(23)

43

表 4

評価試験 1	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8		実施例 9		比較例 1		比較例 2	
	インク 1	インク 2	インク 2	インク 2	インク 3	インク 3	インク 4	インク 4	インク 5	インク 5	インク 6	インク 6	インク 7	インク 7	インク 8	インク 8	インク 9	インク 9				
評価 1-1: OD 値	1.28	1.32	B	B	1.34	1.33	B	B	1.34	1.3	1.32	1.32	1.32	1.31	1.32	1.32	1.32	1.32	1.12	1.12		
評価 1-3: 耐擦過性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C		
評価 1-4: 耐水性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C		
評価 1-5: 目詰まり特性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C		
評価 1-6: 吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C		

【表 5】

44

表 5

評価試験 1 評価 1-2 : 印字品質	実施例 1		実施例 2		実施例 3	実施例 4		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
	インク 1	インク 2	インク 2	インク 3	インク 3	インク 4	インク 4	インク 5	インク 6	インク 7	インク 8	インク 9		
Xerox P	A	A	A	A		A		A	A	A	A	A	C	C
Xerox 4024	A	A	A	A		A		A	A	A	A	A	C	C
Xerox R	A	A	A	A		A		A	A	A	A	A	C	C
Neeenha Bond	A	A	A	A		A		A	A	A	A	A	C	C
Ricopy 6200	A	A	A	A		A		A	A	A	A	A	C	C

【0127】インク評価試験 2

インク組成物と反応液との液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて記録物を得るインクジェット記録方法によって得られた印刷物の評価を以下に行った。インク組成物と反応液とは表 6 に示した通りのものを使用した。印刷装置は、記録媒体に、インク組成物と、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反

(24)

45

応剤を含んでなる反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録装置であり、記録媒体上に反応液を付着させる手段と、記録媒体上にインク組成物を付着させて画像を記録する手段と、そして記録媒体上に反応液を付着させる手段と記録媒体上にインク組成物を付着させて画像を記録する手段を制御するインクジェット記録手段とを具備した、図4の記録ヘッドを搭載している図5のインクジェット記録装置を用いた。印刷は、上記インクジェット記録装置によって、反応液を用紙に着弾させた直後に、反応液の着弾位置と同位置にインク組成物を着弾させて、100% dutyでベタ印刷した。インク組成物と反応液との吐出量は $0.07 \mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は360 dpiである。用いる印刷試験用紙（普通紙）は以下の通りであった。

Xerox P紙（ゼロックス株式会社）

Ricopy 6200（リコー株式会社）

Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社）

Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

Xerox R紙（ゼロックス株式会社：再生紙）

【0128】評価2-1：OD値

上記の印刷で得られた印刷物のベタ部分の反射OD値をMacbeth TR972（マクベス社製）で測定した。その結果は表6に示した通りであった。

【0129】評価2-2：印字品質（にじみ）

上記のインクジェット記録装置にインク組成物を充填し、英文字を連続印刷した。印刷した英文字24文字について、にじみの発生個数を数えて、下記の基準で評価する。その結果は表6に示した通りであった。

評価A：にじみの発生個数が100個未満であった。

評価B：にじみの発生個数が100以上250個未満であった。

評価C：にじみの発生個数が250以上350個未満であった。

評価D：にじみの発生個数が350以上500個未満であった。

評価E：にじみの発生個数が500以上1000個未満であった。

評価F：にじみの発生個数が1000個以上であった。

【0130】評価2-3：耐擦過性

評価2-1で得られた印刷物を1時間放置した後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商品名）を用いて、印刷文字を筆圧 $4.9 \times 10^5 \text{ N}/\text{m}^2$ で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、下記の基準で評価した。その結果は表6に示した通

46

りであった。

評価A：3回擦っても全く汚れが生じなかった。

評価B：2回擦っても全く汚れが生じなかったが、3回目の擦りで汚れが生じた用紙があった。

評価C：1回擦っても全く汚れが生じなかったが、2回目の擦りで汚れが生じた用紙があった。

評価D：1回擦って汚れが生じた用紙があった。

【0131】評価2-4：速乾性

10 評価2-1で得られた印刷物について、印刷直後に試験用紙と同種の用紙の上に重ねて、かつ、 $250 \text{ g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけたとき、インクが用紙へ転写しなくなるまでの時間を速乾性とし、下記の基準で評価した。その結果は表4に示した通りであった。

評価A：10秒未満であった。

評価B：10以上20秒未満であった。

評価C：20以上30秒未満であった。

評価D：30以上60秒未満であった。

評価E：60秒以上であった。（評価における時間範囲は、インクが用紙へ転写しなくなる時間を意味する）

20 【0132】評価2-5：耐水性

評価2-1で得られた印刷物の印字部上に水滴を滴下して、印刷物の状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。その結果は表4に示した通りであった。

評価A：水滴を滴下した印字部分に全く変化がなかった。

評価B：水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク（ウォーターマーク）ができた。

評価C：水滴を滴下した印字部分の周囲が滲んだ。

【0133】評価2-6：カラーブリード

30 上記インクジェット記録装置を用いて、インクセットと反応液とを用いて、前記の各印刷用紙に印刷を行った。印刷は、まず反応液を100% dutyで印刷した後、カラーインクの各色（シアン、マゼンタ、イエロー）を印字した。各色の境界部分での不均一な色の混じりの発生の有無を目視で観察し、以下の基準で評価した。反応液、インクともに吐出量は $0.7 \mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は360 dpiであった。その結果は、表6に示した通りであった。

評価A：色の混じりがなく境界が鮮明であった。

40 評価B：ひげ状に色の混じりが発生した。

評価C：境界がはっきりしないほど色が混じっていた。

【0134】

【表6】

(25)

表6	例	インクセット	インク	反応液	評価2-1 印刷濃度 (OD値)	評価2-2 印字品質	評価2-3 耐擦過性	評価2-4 速乾性	評価2-5 耐水性	評価2-6 カラーブ リード
例10	例10	インクセット1	インク10	反応液1	1.56	A	B	B	A	A
			インク11	反応液1	1.60	A	B	B	A	
			インク12	反応液1	1.55	A	B	B	A	
			インク13	反応液1	1.55	A	B	B	A	
			インク14	反応液1	1.55	A	B	B	A	
例12	例12	インクセット2	インク15	反応液1	1.52	A	A	A	A	A
			インク16	反応液1	1.48	A	A	A	A	
			インク17	反応液1	1.48	A	A	A	A	
			インク18	反応液1	1.48	A	A	A	A	
			インク19	反応液1	1.60	A	B	B	A	
例13	例13	インクセット3	インク12	反応液2	1.55	A	B	B	A	A
			インク13	反応液2	1.55	A	B	B	A	
			インク14	反応液2	1.55	A	B	B	A	
			インク15	反応液2	1.52	A	A	A	A	
			インク16	反応液2	1.48	A	A	A	A	
例14	例14	インクセット4	インク17	反応液2	1.48	A	A	A	A	A
			インク18	反応液2	1.48	A	A	A	A	
			比較例1	反応液1	1.26	C	C	E	A	
			インク19	反応液1	1.21	C	C	E	A	
			インク20	反応液1	1.22	C	C	E	A	
比較例3	比較例3	インクセット5	インク21	反応液1	1.20	C	C	E	A	B
			比較例2	反応液1	1.28	C	A	D	A	
			インク22	反応液1	1.23	C	A	D	A	
			インク23	反応液1	1.22	C	A	D	A	
			インク24	反応液1	1.23	C	A	D	A	

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印

40 刷された印刷領域である。

【図4】本発明による記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

【図5】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

【符号の説明】

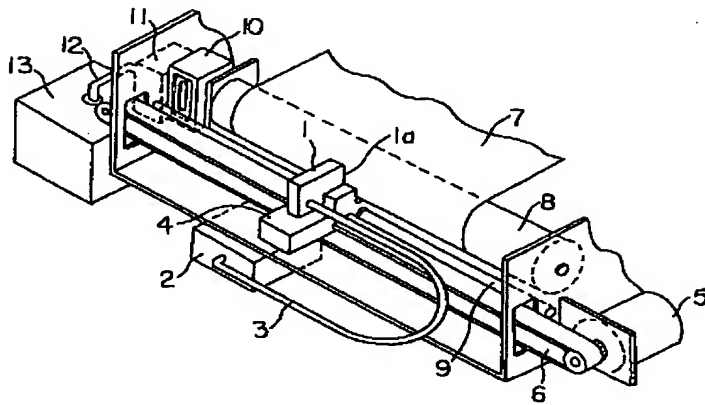
- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ

(26)

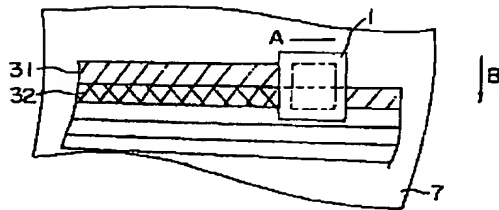
49

- 21 反応液吐出ノズル
22、23、24、25 インク組成物吐出ノズル

【図1】



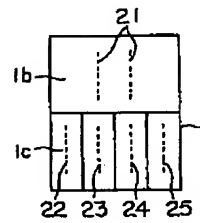
【図3】



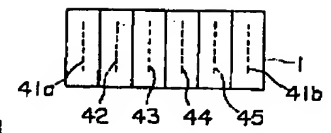
50

- 31 反応液付着領域
32 印刷領域

【図2】



【図4】



【図5】

